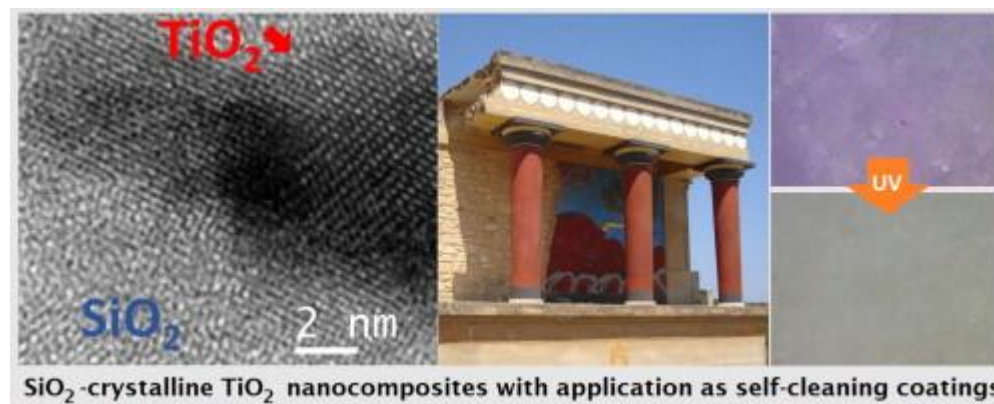




Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών Πολυτεχνείου Κρήτης

«Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία»



Χρυσή Καπριδάκη (Υποψήφια Διδάκτωρ)
Νόνη Μαραβελάκη (Αναπ. Καθηγήτρια-Επιβλέπουσα)

Η παρούσα έρευνα συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: **Ηράκλειτος II**. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Σκοπός έρευνας

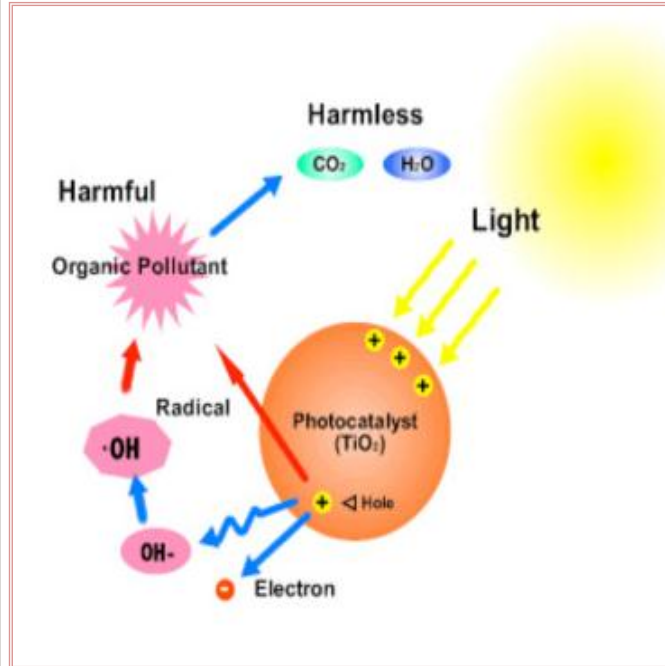
Επιτακτική ανάγκη η σύνθεση νέων προϊόντων στον τομέα της συντήρησης και προστασίας κτιρίων και μνημείων

- Σύνθεση προστατευτικών και αυτοκαθαριζόμενων νανοϋλικών για δομικά υλικά
- Οικολογικά νανοϋλικά με χαμηλό ενεργειακό αποτύπωμα σκοπό και με δυνατότητα για βιομηχανική παραγωγή
- Εφαρμογή και αποτίμηση των νανοϋλικών σε πραγματικά υποστρώματα (όπως μάρμαρα)



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

Φωτοκαταλυτική Ιδιότητα TiO_2



Αποδόμηση οργανικών ουσιών

➤ Το διοξείδιο του τιτανίου, παρουσία νερού και ακτινοβολίας να λειτουργήσει ως αυτοκαθαριζόμενο και αντιμικροβιακό υλικό επιφανειών.

➤ Χαμηλό του κόστος και μη τοξικό.

➤ Δυσκολία εφαρμογής στον τομέα της συντήρησης λόγω του άσπρου χρώματος → ανεπιθύμητη η αλλαγή του χρώματος



A) Σύνθεση των προστατευτικών υλικών

- Τα υλικά παρήχθησαν μέσω της *sol-gel* διαδικασίας
- Δημιουργία νανοσωματιδίων TiO_2 σε **θερμοκρασία δωματίου** παρουσία **οξαλικού οξέος**
- Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 σε πυριτική μήτρα

Υλικά

- **TEOS**: Τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο
- **TTIP**: Τέτρα-ισοπροποξειδίο του τιτανίου
- **PDMS**: Οργανοσιλάνιο με υδροξυλιωμένα άκρα, πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
- **Οx**: Οξαλικό οξύ

Συγκέντρωση οξαλικού οξέος:

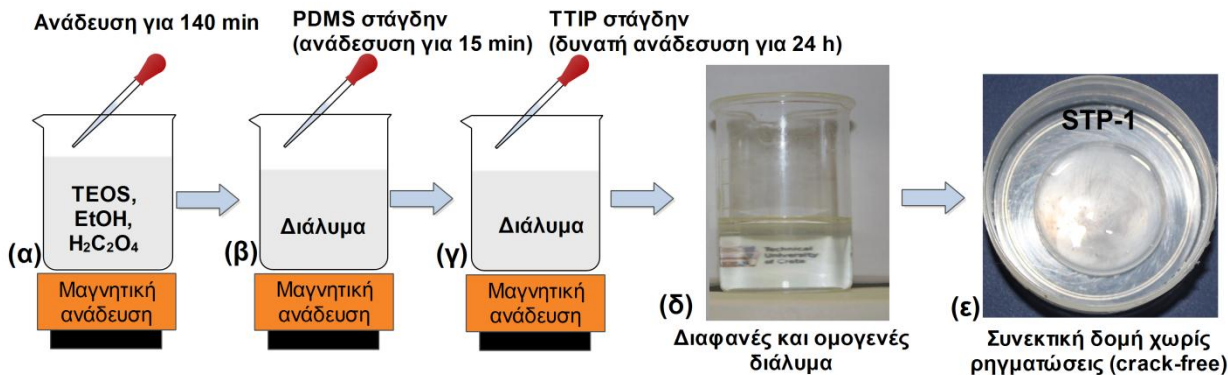
STP-1 < **STP-2** < **STP-4**



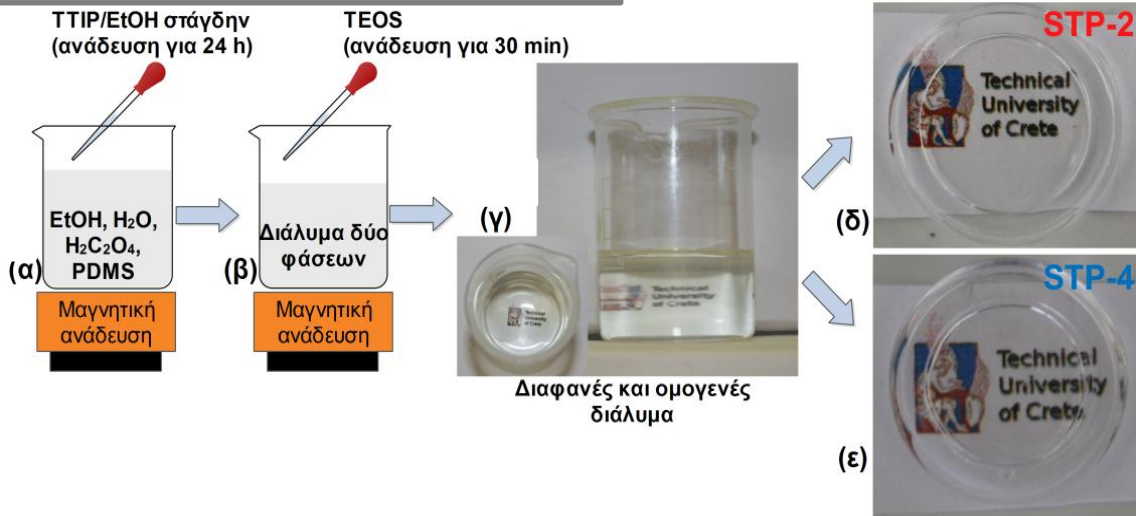
Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

A) Σύνθεση των προστατευτικών υλικών

STP-1



STP-2 και STP-4



Διάφανα και απαλλαγμένα από ρωγμές νανοϋλικά



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

B) Χαρακτηρισμός των συντεθειμένων υλικών και εφαρμογή

✓ Χαρακτηρισμός μικροδομής των νανοσύνθετων υλικών με τις τεχνικές: FTIR

SEM

TEM

STEM-HAADF

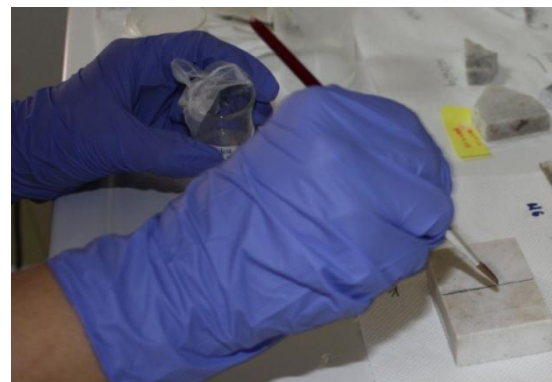
HREM

AFM

DRS

✓ Μελέτη φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών

✓ Εφαρμογή σε μάρμαρα **Θάσου, Νάξου** με τη χρήση πινέλου



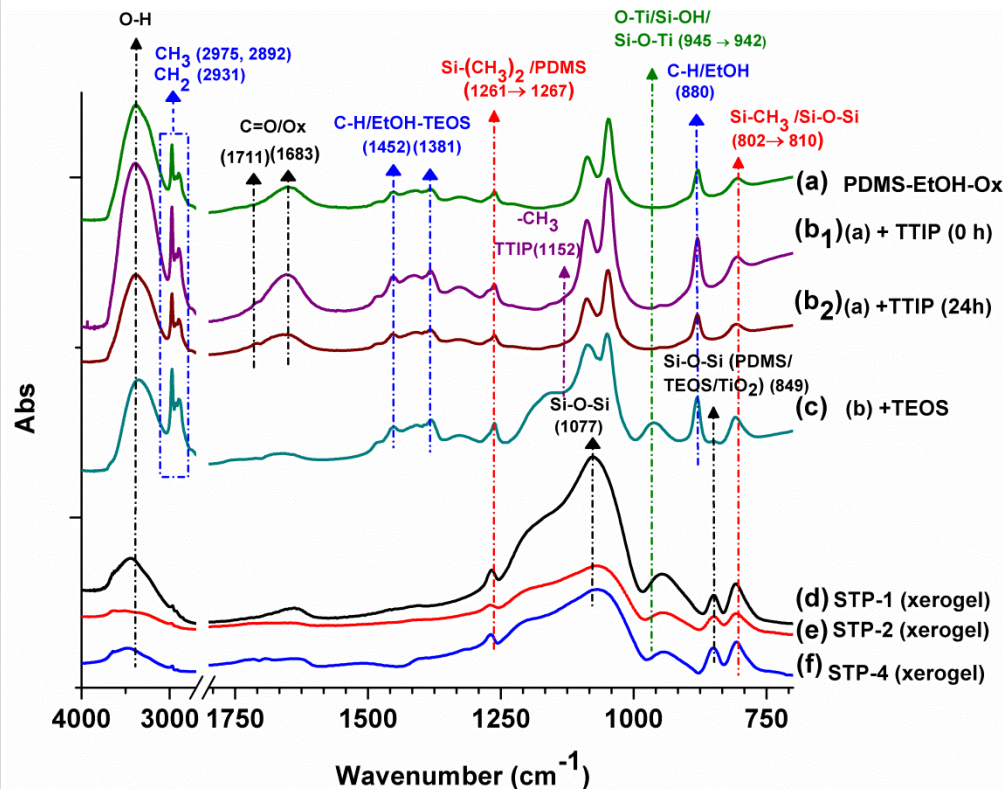
Γ) Αποτίμηση των υλικών ως προστατευτικά και αυτοκαθαριζόμενα υμένα μαρμάρων

- Εκτίμηση του υδρόφοβου χαρακτήρα των νανοϋλικών (Μετρήσεις Τριχοειδούς Αναρρίχησης του νερού (WCA) και Μετρήσεις των γωνιών επαφής σταγόνων νερού)
- Έλεγχος της διαπερατότητας υδρατμών των κατεργασμένων μαρμάρων (WVP)
- Εκτίμηση των χρωματικών αλλαγών
- Εκτίμηση των υλικών ως αυτοκαθαριζόμενα



Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

➤ Μελέτη με υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR)

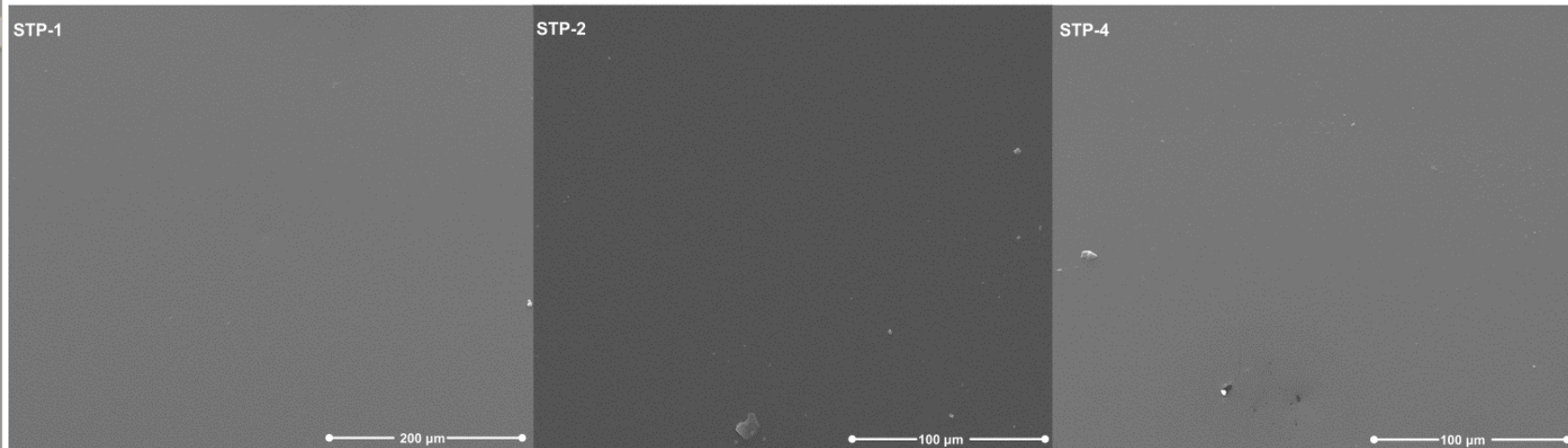


- ✓ Απουσία κορυφής στα 1167 cm^{-1} δείχνει την ολοκλήρωση της υδρόλυσης
- ✓ Οι κορυφές 1077 και 792 cm^{-1} δείχνουν τους νέους **Si-O-Si** δεσμούς
- ✓ Μετατόπιση 1261 σε 1267 cm^{-1} και σχηματισμός 847 cm^{-1} δείχνουν **συμπολυμερισμό** μεταξύ Si-OH και Ti-OH με τα μόρια του PDMS
- ✓ Η μετατόπιση της 946 cm^{-1} στα 942 cm^{-1} , πιθανόν να οφείλεται στην **ενσωμάτωση** του TiO_2 στο πυριτικό δίκτυο, σχηματίζοντας δεσμούς Si-O-Ti.



Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

➤ Μελέτη υμενίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

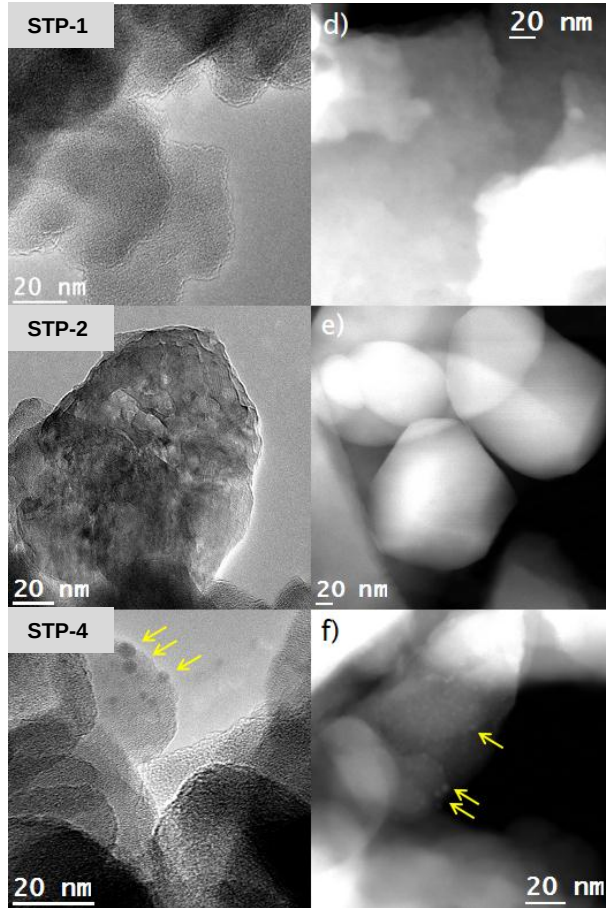


Από τις εικόνες του SEM φαίνεται ο σχηματισμός *films* χωρίς ρωγμές (crackings) λόγω παρουσίας PDMS και οξαλικού οξέος



Χαρακτηρισμός νάνο-σύνθετου υλικού

➤ Μελέτη υμενίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM-STEM)



Μέγεθος συσσωματωμάτων από 40 έως 400 nm

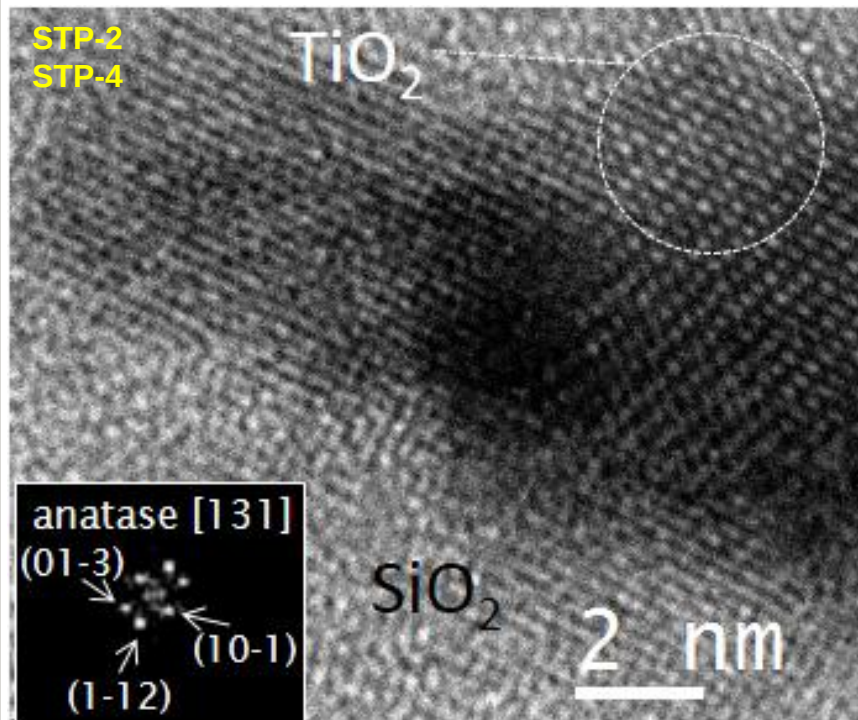
STP-1: ομοιόμορφη και συνεκτική δομή δείχνοντας την δημιουργία δεσμών Ti-O-Si σε ατομικό επίπεδο

➡ **STP-2 και STP-4:** διακριτά νανοσωματίδια TiO_2 ενσωματωμένα στην πυριτική μήτρα. Μεγαλύτερου μεγέθους στο STP-2 (5-10 nm) σε σχέση με το STP-4 (2-5 nm) (λόγω διαφορετικής συγκέντρωσης Ox). Μεγαλύτερο ποσοστό διακριτών κρυστάλλων εμφανίζεται στο STP-2.



Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

➤ Μελέτη υμενίων με Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Υψηλής διακριτικής ικανότητας (HREM)



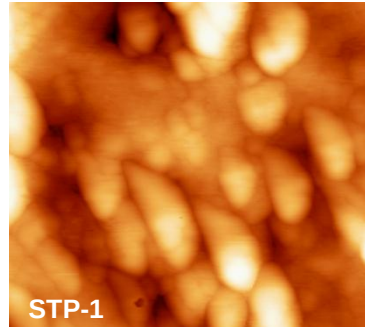
➤ Ψηφιακά διαγράμματα περιθλασιμετρίας (digital diffraction patterns) επιβεβαιώνουν την κρυσταλλική φύση των ενσωματωμένων σωματιδίων TiO_2 στην πυριτική μήτρα.

➤ Οι ορατές αποστάσεις του κρυσταλλικού πλέγμα των υλικών έδειξαν την παρουσία της κρυσταλλικής δομής του ανατάσιου TiO_2 .

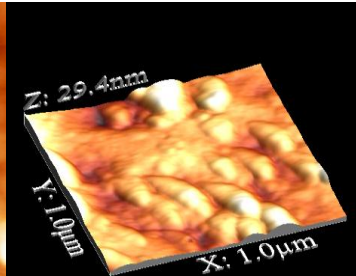


Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

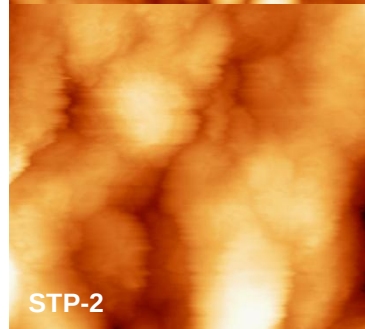
➤ Μελέτη υμενίων με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)



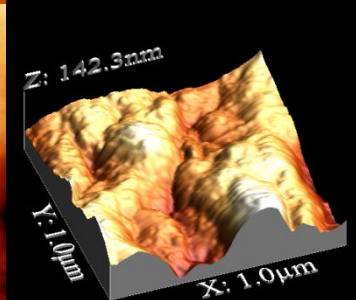
STP-1



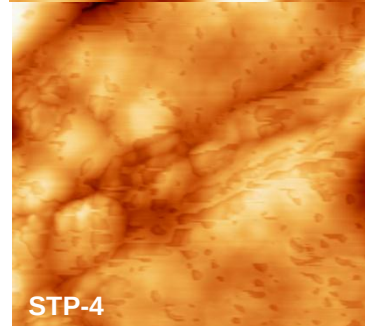
RMS
roughness
5.10 nm



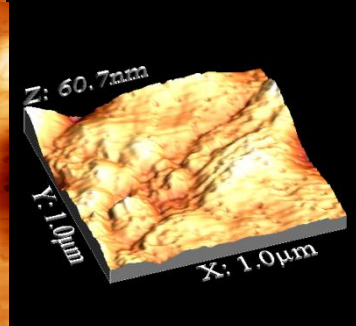
STP-2



RMS
roughness
22.95 nm



STP-4



RMS
roughness
7.19 nm

✓Τραχύτητα των επιφανειών των νανοσύνθετων προερχόμενη από το ενσωματωμένο οργανοσιλάνιο, PDMS

✓STP-2 και STP-4 δείχνουν μεγαλύτερη τραχύτητα λόγω και της ύπαρξης των διακριτών ενσωματωμένων μονάδων TiO_2 στην πυριτική μήτρα

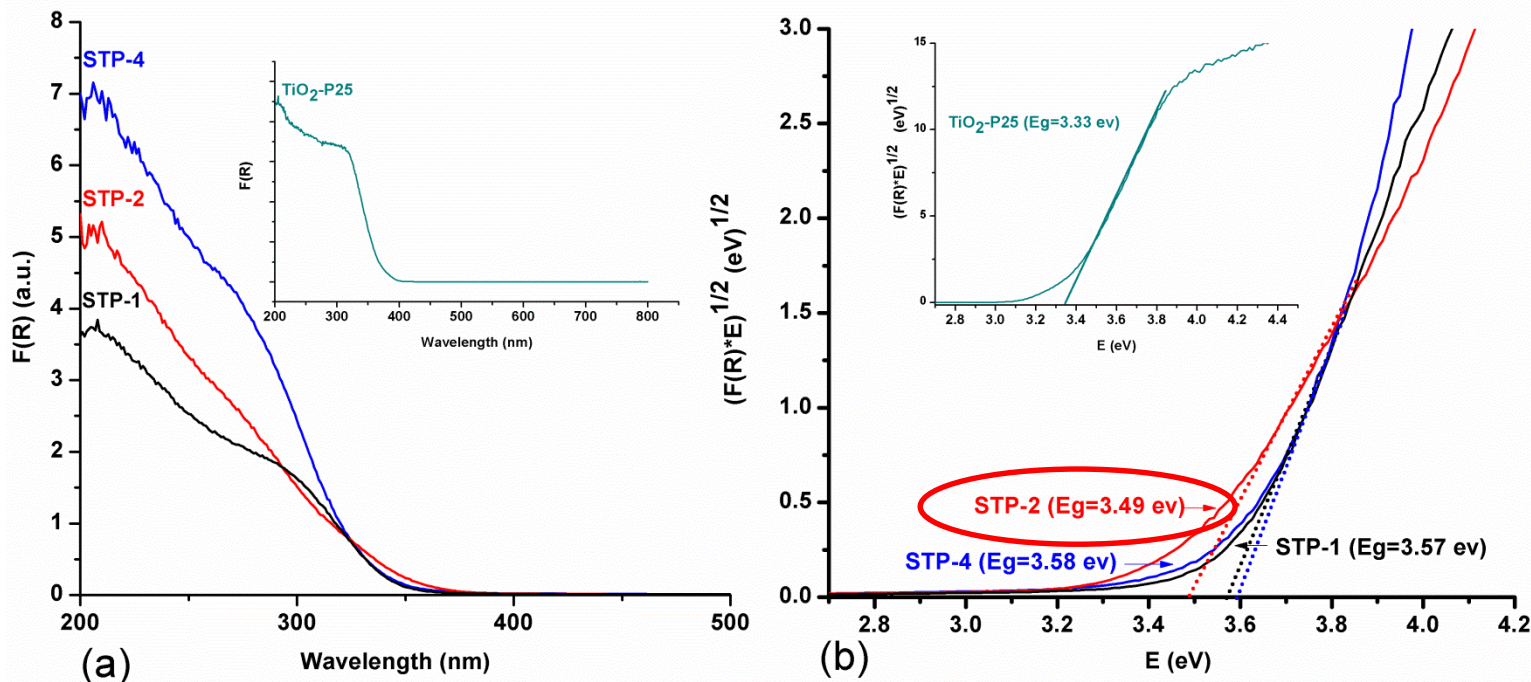


Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

➤ Ενεργειακά χάσματα νανοσύνθετων υλικών

Φάσματα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης ορατού-υπεριώδους



Quantum size effect

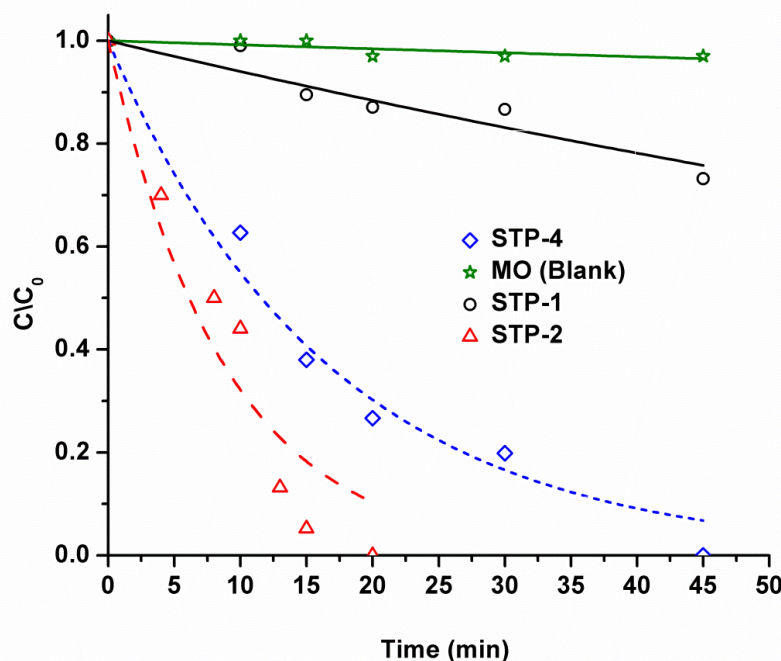
Μεγάλο μέγεθος σωματιδίων μικρό ενεργειακό χάσμα



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών

➤ Μελέτη φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών



Διάσπαση
πορτοκαλί του
μεθυλίου

	Ox	k	r ²
MO	-	0.8	0.91
STP-1	0.0001	6	0.9
STP-2	0.017	121	0.94
STP-4	0.036	60	0.98

Ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής ιδιότητας των νανοσύνθετων από την παρουσία του οξαλικού οξέως το οποίο λειτουργεί ως *hole-scavenger*

STP-2

- Μικρότερο ενεργειακό χάσμα
- Μεγαλύτερο ποσοστό διακριτών κρυστάλλων TiO₂



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ως υμένα μαρμάρων

A) Υδρόφοβα Προστατευτικά Υμένα

Εκατοστιαία αύξηση γωνίας επαφής

STP-1: 58%

STP-2: 86%

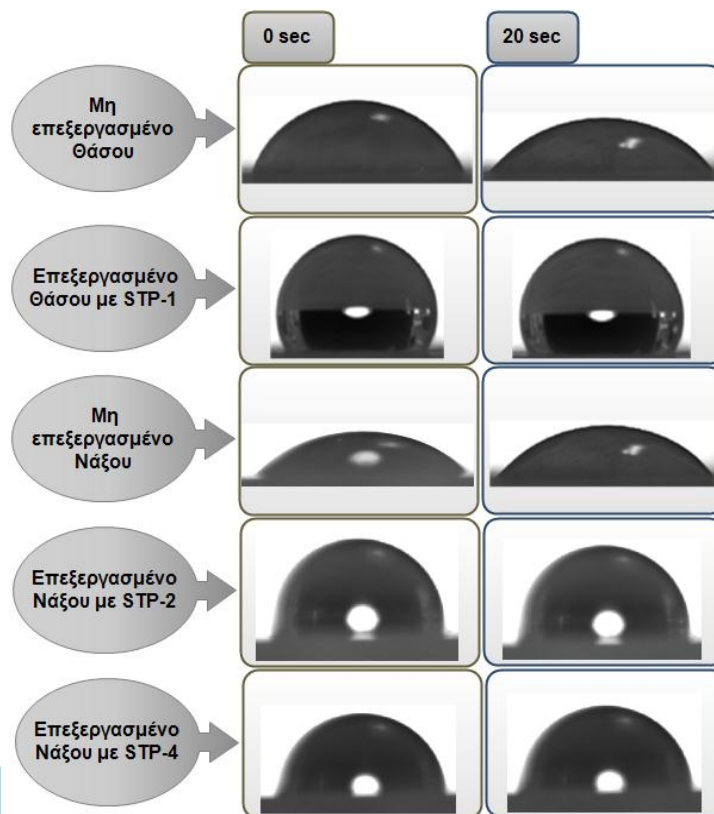
STP-4: 70%



Επιφάνεια με νανοϋλικό



Επιφάνεια χωρίς νανοϋλικό



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ως υμένα μαρμάρων

A) Υδρόφοβα Προστατευτικά Υμένα

- Εκατοστιαία μείωση προσρόφησης νερού μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης

STP-1: 88%

STP-2: 88%

STP-4: 80%

- Εκατοστιαία μείωση διαπερατότητας σε υδρατμούς

STP-1: 34%

STP-2: 17%

STP-4: 22%

- Αλλαγή χρωματικών παραμέτρων ΔE^*

STP-1: 3.14 (± 0.36)

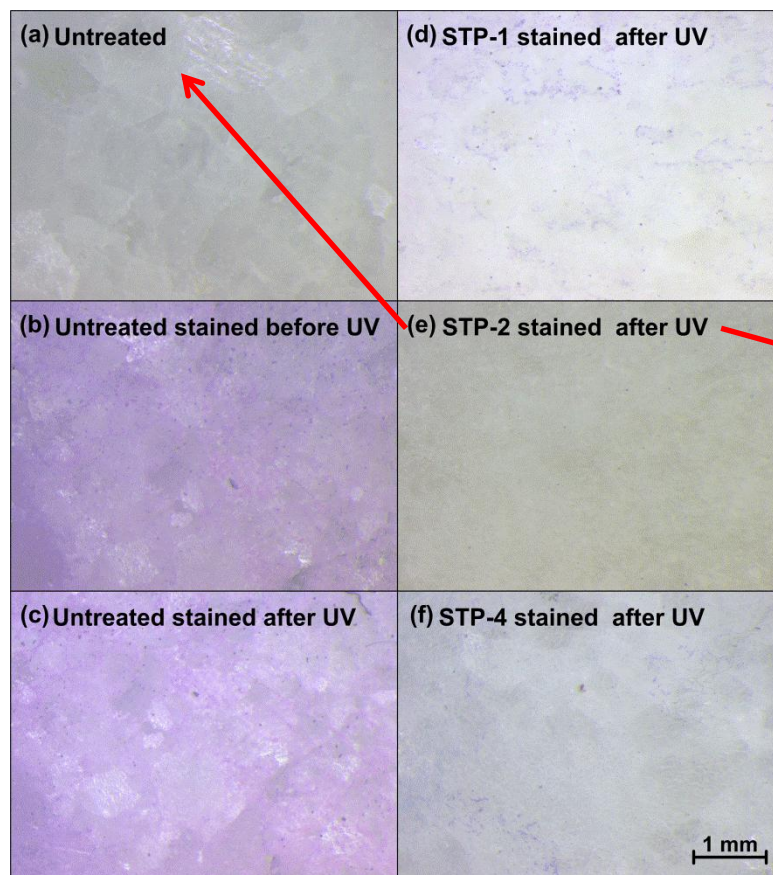
STP-2: 0.61 (± 0.05)

STP-4: 1.88 (± 0.05)

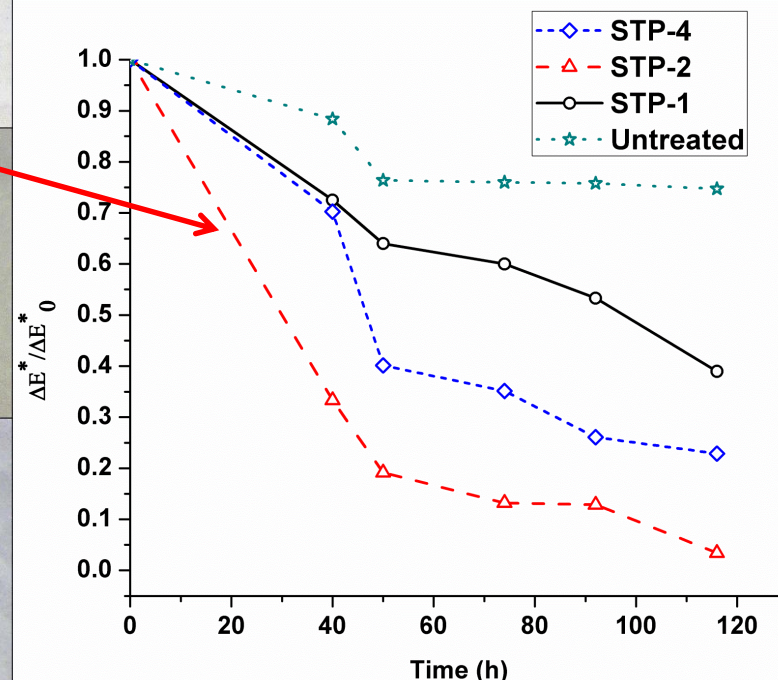


Χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ως υμένα μαρμάρων

B) Έλεγχος αυτοκαθαρισμού επιφανειών



Διάσπαση μπλε του μεθυλενίου



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών λίθου με νανοτεχνολογία
Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

✓ Αναπτύχθηκαν τρία καινοτόμα και οικολογικά υλικά με προηγμένες ιδιότητες για την προστασία λίθων.

✓ Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης είναι μη ενεργοβόρα χωρίς την απαίτηση υψηλών ενεργειακών αναγκών και θερμοκρασιών.

✓ **Καινοτόμο χαρακτηριστικό έρευνας:** οξαλικό οξύ συμβάλλει στον σχηματισμό ανατάσιου TiO_2 σε **θερμοκρασία δωματίου.**

✓ Η παρουσία του οξαλικού οξέος και του PDMS συμβάλλουν στον σχηματισμό υμενίων χωρίς ρωγμές.

✓ Η φωτοκαταλυτική ιδιότητα των νανοσύνθετων ενισχύεται και από την παρουσία του οξαλικού οξέως το οποίο λειτουργεί ως hole scavenger.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Τα υμένια λειτουργούν ως αυτοκαθαριζόμενα υλικά πάνω στην επιφάνεια του μαρμάρου. Η αντιβακτηριακή τους δράση οφείλεται στην φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 (κρυστάλλων ανατάσιου).
- ✓ Η προστατευτική δράση των διάφανων υλικών στο μάρμαρο αποδεικνύεται από την δραστική μείωση του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και την αύξηση των τιμών των γωνιών επαφής.
- ✓ Τέλος, οι μεταβολές τόσο του συντελεστή διαπερατότητας όσο και των χρωματικών παραμέτρων μετά την κατεργασία, κυμαίνονται εντός των αποδεκτών ορίων.



Δημοσιεύσεις

Επιστημονικά περιοδικά

- «Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings», Chrysi Kapridaki, Luís Pinho, Maria J. Mosquerab, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, Applied Catalysis B: Environmental 156–157 (2014) 416–427.
- «TiO₂–SiO₂–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection», C. Kapridaki and N. Maravelaki-Kalaitzaki, Progress in Organic Coatings, 76, 2013, pp. 400-410.

Κεφάλαιο σε βιβλίο

- «TiO₂–SiO₂–PDMS nanocomposites with self-cleaning properties for stone protection and consolidation», Chrysi Kapridaki and Noni Maravelaki, Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice, Geological Society Special Publications (**Accepted**)

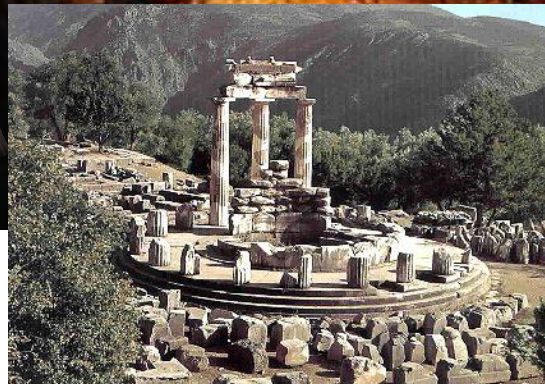


Δημοσιεύσεις

Διεθνή επιστημονικά συνέδρια

- « SiO_2 -crystalline TiO_2 Photoactive and Hydrophobic Nanocomposites with Application as Self-cleaning Coatings on Buildings», Luís Pinho, Chrysi Kapridaki, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, Maria J. Mosquera, 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 25-28 June 2014, Thessaloniki.
- «Novel hybrid nanocomposites for building materials' strengthening and protection», Pagona-Noni_Maravelaki, C. Kapridaki, A. Verganelaki, 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece
- «Νέα υβριδικά νανοσύνθετα για στερέωση και προστασία δομικών υλικών», 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 23 - 25 Μαΐου 2013, Αθήνα.
- « TiO_2 - SiO_2 -PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection» C. Kapridaki and N. Maravelaki-Kalaitzaki (Poster presentation), 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 22-26 October 2012, New York.
- «Νάνο-σύνθετα - TiO_2 - SiO_2 -PDMS-, υδρόφοβα και αυτοκαθαριζόμενα υμένια μαρμάρων», Χ. Καπριδάκη, Ν. Μαραβελάκη, 12^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 25-27 Οκτωβρίου 2012, Χανιά, Πρακτικά Συμποσίου, Ο15.
- «Physico-chemical characterization of hydraulic mortars containing nanotitania for restoration applications», P. Maravelaki, E. Lionakis, C. Kapridaki, A. Verganelaki, 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11) 12-15 July 2011, Thessaloniki, Greece.

Ευχαριστώ πολύ για την προσοχή σας



Έλεγχος χημικής συμβατότητας και βελτίωση στερεωτικών
λίθου με νανοτεχνολογία

Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II